

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 3/00, C08L 57/08, C01F 7/00 // (C08K 3/00, 3:16, 3:26) (C08L 57/08, 27:06)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/30440 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Oktober 1996 (03.10.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01136 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. März 1996 (15.03.96)		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 195 11 016.1 25. März 1995 (25.03.95) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BREUER, Wolfgang [DE/DE]; Clara-Schumann-Strasse 13, D-41352 Korschenbroich (DE). LOHR, Christoph [DE/DE]; Liboristrasse 45, D-44143 Dortmund (DE). KLAMANN, Jörg-Dieter [DE/DE]; Im Schiffsmoor 8d, D-27574 Bremerhaven (DE). RITTER, Wolfgang [DE/DE]; Am Bandenfeld 74, D-42781 Haan (DE).			
(54) Title: CATIONIC SHEET-STRUCTURE COMPOUNDS, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE			
(54) Bezeichnung: KATIONISCHE SCHICHTVERBINDUNGEN, HERSTELLUNG UND VERWENDUNG			
(57) Abstract			
Described is an agent for the stabilization of halogen-containing plastics against thermal or photochemical degradation, the agent containing cationic sheet-structure compounds of the general formula (I) $[M^{(II)}_x Al(OH)_y](A^{n-})_z \cdot mH_2O$. The agent is characterized in that it is produced by reacting an aqueous mixture of at least one source of bivalent metal ions ($M^{(II)}$), at least one source of anions (A^{n-}) and crystalline aluminium hydroxide with 1 to 20 mole %, relative to the aluminium hydroxide, of alkali-metal hydroxide for between 10 and 240 minutes at a temperature between 100 and 240 °C and, without separating the solids from the aqueous phase, drying to a powder.			
(57) Zusammenfassung			
Mittel zum Stabilisieren von halogenhaltigen Kunststoffen gegen thermischen oder photochemischen Abbau, enthaltend kationische Schichtverbindungen der allgemeinen Formel (I) $[M^{(II)}_x Al(OH)_y](A^{n-})_z \cdot mH_2O$, dadurch gekennzeichnet, daß es erhältlich ist, indem man ein wäßriges Gemenge aus mindestens einer Quelle zweiwertiger Metallionen $M^{(II)}$, einer Quelle der Anionen A^{n-} und kristallinem Aluminiumhydroxid mit 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Aluminiumhydroxid, Alkalimetallhydroxid versetzt, für eine Zeit zwischen 10 und 240 Minuten auf eine Temperatur zwischen 100 und 240 °C erhitzt und ohne vorherige Abtrennung des Feststoffs von der Wasserphase zu einem Pulver trocknet.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

KATIONISCHE SCHICHTVERBINDUNGEN, HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

Die Erfindung betrifft spezielle kationische Schichtverbindungen vom Typ des Hydrotalcits, Verfahren zur Herstellung derselben und deren Verwendung als Co-Stabilisatoren für insbesondere mit Calcium- und/oder Zinksalzen stabilisierte halogenhaltige Kunststoffe.

Halogenhaltige Kunststoffe oder daraus hergestellte Formmassen neigen bekanntermaßen unter Wärmeeinwirkung oder beim Aussetzen an Ultraviolettlicht zu einem Abbau bzw. Zersetzung. Um dem entgegenzuwirken werden herkömmlicherweise Schwermetallverbindungen auf Basis Blei, Zinn, Barium und/oder Cadmium eingesetzt. Aus arbeitsphysiologischer Sicht besteht jedoch ein Bedürfnis, diese durchaus wirkungsvollen Stabilisatoren gegen weniger gesundheitsgefährdende Stoffe auszutauschen. Als Alternative zu den Schwermetallverbindungen kommen beispielsweise Calcium- und Zinkseifen als Stabilisatoren in Betracht, die jedoch nicht das Leistungsvermögen der o. g. Schwermetallverbindungen erreichen, so daß zur Steigerung ihrer stabilisierenden Wirkung Co-Stabilisatoren benötigt werden.

In der deutschen Patentschrift DE-C-30 19 632 ist die Verwendung von Hydrotalciten zur Inhibierung des thermischen oder ultravioletten Abbaus von halogenhaltigen thermoplastischen Harzen beschrieben. In dieser Patentschrift werden Untersuchungsergebnisse mitgeteilt, die zeigen, daß, wenn man am Markt leicht erhältliche Hydrotalcite beispielsweise in Vinylchloridharze einarbeitet, diese Hydrotalcite die Entchlorierung der Harze beim Erhitzen beschleunigen oder sogar eine Zersetzung, Schwarzfärbung oder Schaumbildung der Harze bewirken. Zudem wurde festgestellt, daß diese Hydrotalcite eine schlechte Dispergierbarkeit in den Harzen haben und die rheologischen Eigenschaften der Harze während des Verformens sowie das Aussehen der Formprodukte nachteilig beeinflussen. Diese Untersuchungsergebnisse werden auf die geringe Kristallgröße der gewöhnlichen Hydrotalcite sowie auf die große spezifische Oberfläche nach BET von mindestens etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und die Belegung der Hydrotalcitteilchen mit Wasser zurückgeführt. Demgemäß wird in der deutschen Patentschrift DE-C-30 19 632 vorgeschlagen, Hydrotalcite mit einem großen Kristallkorn und mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von nicht mehr als $30 \text{ m}^2/\text{g}$, die gegebenenfalls mit einem anionischen oberflächenaktiven Mittel wie Natriumstearat belegt sein kann, zu verwenden. Auch in der europäischen Patentanmeldung EP-A-189 899 werden Harzzusammensetzungen beschrieben, die Hydrotalcite mit spezifischen Oberflächen nach BET kleiner $30 \text{ m}^2/\text{g}$ enthalten. Aus dieser europäischen Patentanmeldung ist bekannt, daß die Hydrotalcite modifiziert sein können mit höheren Fettsäureestern, anionischen oberflächenaktiven Mitteln und Kupplungsmitteln der Silan- oder Titan-Typen, um die Kompatibilität des Hydrotalcits mit den Kunststoffmassen zu verbessern. Die Modifizierung der Hydrotalcite soll gemäß der zitierten europäischen Patentanmeldung EP-A-189 899 durch mechanisches Vermischen von Hydrotalciten mit den Modifizierungsmitteln in purer oder gelöster Form erfolgen.

In der Patentschrift DE-C-33 06 822 wird gelehrt, daß durch Umsetzen von "aktivem" Aluminiumhydroxid mit Magnesiumhydroxid oder Magnesiumoxid in Gegenwart von basischem Magnesiumcarbonat als Carbonat-Ionenspender bei einer Temperatur von 50 °C bis 100 °C und anschließender Sprühtrocknung aus der Suspension Hydrotalcite der Formel $[Mg_6Al_2(OH)_{12}](CO_3)_3 \cdot 4 H_2O$ erhalten werden. Dieses Vorgehen setzt die Verfügbarkeit von "aktivem" Aluminiumhydroxid voraus, wie es bei beispielsweise durch Fällen aus Aluminiumsalzlösungen und Aufbewahren in Gelform erhältlich ist. Dieses Verfahren setzt demnach einen zusätzlichen Herstellungsschritt - die Fällung und das Auswaschen des Aluminiumhydroxidgels - voraus oder macht es erforderlich, ein derartiges Gel von einem Hersteller zu beziehen und damit große Wassermengen zu transportieren, worunter die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens leidet.

Die US-A-4 656 156 beschreibt ein Herstellverfahren für Hydrotalcit, wobei als Aluminiumkomponente die Aluminatlauge des Bayer-Prozesses verwendet wird. Die Bayer-Lauge wird dabei mit "aktivem" Magnesiumoxid umgesetzt, wie es beispielsweise durch Calcinierung von Magnesiumcarbonat erhalten werden kann. Ein Einsatz dieses Verfahrens ist wirtschaftlich nur an den Stellen sinnvoll, an denen die Bayer-Lauge selbst anfällt, da ansonsten auch hierbei größere Wassermengen transportiert werden müßten.

Die DE-A-15 92 126 beschreibt die Herstellung von Hydrotalciten aus unterschiedlichen Ausgangsstoffen, beispielsweise aus einer Aufschämmung von festem Aluminiumhydroxid, festem Magnesiumhydroxid und Natriumhydrogencarbonat. Dabei werden die Umsetzungen chargenweise ausgeführt, und die Produkte werden von der Wasserphase durch Filtration oder durch Zentrifugieren abgetrennt und gewaschen, bevor sie getrocknet werden. Das Abfiltrieren bzw. Abzentrifugieren der sehr feinteilig anfallenden Reaktionsprodukte

sowie deren Auswaschen stellt einen verfahrenstechnisch aufwendigen und zeitintensiven Schritt dar, der die Fertigungskosten wesentlich beeinflußt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Co-Stabilisatoren für halogenhaltige Kunststoffe und ein Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, die

- verträglich sind mit Calcium- und/oder Zinkverbindungen,
- dispergierbar sind in halogenhaltigen Kunststoffen, ohne deren rheologische Eigenschaften nachteilig zu beeinflussen,
- in der Lage sind, die Zersetzungspprodukte von halogenhaltigen Kunststoffen gut abzufangen,
- kostengünstig herstellbar sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zum Stabilisieren von halogenhaltigen Kunststoffen gegen thermischen oder photochemischen Abbau, enthaltend kationische Schichtverbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der $M^{(II)}$ für mindestens ein zweiwertiges Metallion und A^{n-} für ein Säureanion der Ladung $n-$ ($n = 1, 2$ oder 3), stehen und die Bedingungen $1 < x < 5$, $y > z$, $(y + nz) = 2x + 3$ und $0 < m < 10$ gelten,

dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind, indem man ein wäßriges Gemenge aus mindestens einer Quelle zweiwertiger Metallionen $M^{(II)}$, einer Quelle der Anionen A^{n-} und kristallinem Aluminiumhydroxid mit 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Aluminiumhydroxid, Alkalimetallhydroxid versetzt, für eine Zeit zwischen 10 und 240 Minuten auf eine Temperatur zwischen 100 und 240 °C erhitzt und

ohne vorherige Abtrennung des Feststoffs von der Wasserphase zu einem Pulver trocknet.

Die kationischen Schichtverbindungen der allgemeinen Formel I sind an sich bekannte Verbindungen, deren Struktur und Herstellung beispielsweise von W. T. Reichle in Chemtec (Januar 1986), Seiten 58-63, beschrieben werden. Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden kationische Schichtverbindungen der allgemeinen Formel I, in der M(II) für mindestens ein zweiwertiges Metallion, ausgewählt aus der Gruppe Magnesium, Calcium und Zink steht. Bevorzugt steht M(II) lediglich für ein zweiwertiges Metallion aus der genannten Gruppe und insbesondere für Magnesium. Ganz besonders bevorzugt werden kationische Schichtverbindungen der allgemeinen Formel I, in denen Anⁿ⁻ für ein Säureanion mit der Ladung n ausgewählt aus der Anionengruppe Carbonat, Hydrogencarbonat, Perchlorat, Acetat, Nitrat, Tartrat, Oxalat und Jodid steht, vorzugsweise für Carbonat. Wenn bei der Erläuterung zu obiger Formel I von mindestens einem zweiwertigen Metallion die Rede ist, so bedeutet dies, daß in der kationischen Schichtverbindung auch unterschiedliche zweiwertige Metallionen nebeneinander vorliegen können. Die Indices x, y und z sowie m können ganze oder gebrochene Zahlen innerhalb der angegebenen Bedingungen sein. Besonders vorteilhaft sind kationische Schichtverbindungen der allgemeinen Formel I, in der M(II) für Magnesium und Anⁿ⁻ für Carbonat steht. Beispiele für geeignete kationische Schichtverbindungen sind synthetische Hydrotalcite, die auch als basische Aluminium-Magnesium-Carbonate bezeichnet werden und die allgemein nach dem in der deutschen Auslegeschrift DE-B-15 92 126 und den in der deutschen Offenlegungsschriften DE-A-20 61 114 oder DE-A 29 05 256 beschriebenen Verfahren hergestellt werden können. Ganz besonders bevorzugt sind die Hydrotalcite der Formel [Mg₆Al₂(OH)₁₆]CO₃ · mH₂O oder der

Formel $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{CO}_3) \cdot m \text{H}_2\text{O}$, in der m die bereits gegebene Bedeutung hat.

Als Quelle zweiseitiger Metallionen kommen deren Carbonate, Hydroxocarbonate, Hydroxide, Oxide oder deren wasserlösliche Salze wie beispielsweise die Nitrate, Chloride, Sulfate oder Perchlorate in Betracht. Besonders bevorzugt ist es, solche Quellen zweiseitiger Metallionen zu wählen, die bereits das Anion A^{n-} enthalten. In diesem Falle ist es nicht erforderlich, eine zusätzliche Quelle dieser Anionen zuzusetzen. Beispielsweise ist es besonders bevorzugt, zumindest einen Teil der zweiseitigen Metallionen als Carbonate oder als Hydroxocarbonate einzusetzen. Verwendet man als Quelle zweiseitiger Metallionen ausschließlich deren Oxide oder Hydroxide, ist es erforderlich, eine zusätzliche Quelle der Anionen A^{n-} einzusetzen, beispielsweise in Form von Alkalimetallsalzen. Dabei sind Alkalimetallsalze der Kohlensäure und/oder von Oxosäuren von Halogenen wie beispielsweise der Perchlorsäure bevorzugt, die in Mengen von 1 bis 100 Mol-% bezüglich des Aluminiumgehalts der Reaktionsmischung zugesetzt werden können. Beispielsweise kann dem Reaktionsansatz Natriumcarbonat zugesetzt werden.

Als Aluminiumquelle wird kristallines Aluminiumhydroxid eingesetzt, das beispielsweise unter der Bezeichnung Gibbsit, Hydrargillit oder Bayerit bekannt ist. Vorzugsweise setzt man den im Bayer-Verfahren anfallenden Gibbsit ein. Es ist nicht erforderlich, Aluminium in gelöster Form, beispielsweise als Aluminatlauge gemäß der US 4 656 156 oder in "aktiver" Form, beispielsweise als Gel gemäß der DE-C-33 06 822 einzusetzen. Um das erfindungsgemäß zu verwendende kristalline Aluminiumhydroxid mit der Quelle zweiseitiger Metallionen unter Bildung der kationischen Schichtverbindung zur Reaktion zu bringen, sind Temperaturen im

Bereich zwischen etwa 100 und etwa 240 °C und Reaktionszeiten zwischen etwa 10 und etwa 240 Minuten erforderlich. Weiterhin ist es erforderlich, dem wäßrigen Gemenge vor dem Erhitzen auf die Reaktionstemperatur eine katalytisch wirksame Menge Alkalimetallhydroxid zuzusetzen. Die erforderliche Menge an Alkalimetallhydroxid beträgt etwa 1 bis etwa 20 Mol-% bezogen auf Aluminiumhydroxid, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 10 Mol-%. Aus wirtschaftlichen Gründen setzt man als Alkalimetallhydroxid vorzugsweise Natriumhydroxid ein, Kaliumhydroxid wäre aber beispielsweise ebenfalls zu verwenden. Verringert man die zugesetzte Menge an Alkalimetallhydroxid unter die erfindungsgemäße Untergrenze, erfolgt die Umsetzung des Aluminumhydroxids mit der Quelle zweiwertiger Metallionen zur kationischen Schichtverbindung nur unvollständig. Alkalimetallhydroxidmengen über die erfindungsgemäße Obergrenze hinaus sind zwar für den Verlauf der Umsetzung nicht schädlich, wirken sich jedoch nachteilig auf die Stabilisierungseigenschaften des nach Trocknung des Reaktionsgemisches erhältlichen Pulvers aus.

Bei Reaktionstemperaturen unterhalb von etwa 100 °C und bei Umsetzungszeiten von weniger als etwa 10 Minuten erfolgt die Bildung der kationischen Schichtverbindung nur unvollständig, Reaktionstemperaturen oberhalb von 240 °C und Reaktionszeiten von mehr als etwa 240 Minuten bringen keinen weiteren Vorteil und sind damit ökonomisch nachteilig.

Die unter diesen Bedingungen gebildete kationische Schichtverbindung wird durch Trocknung ohne vorherige Abtrennung des Feststoffs von der Wasserphase in pulverförmiger Form gewonnen. Da hierdurch der aufwendige Verfahrensschritt Filtrieren bzw. Zentrifugieren nicht erforderlich ist, ist dieses Verfahren besonders wirtschaftlich. Die eingesetzten Alkalimetallionen verbleiben hierbei

im Endprodukt, ohne daß hierdurch die stabilisierende Wirkung gegen den thermischen Abbau halogenhaltiger Kunststoffe nachteilig beeinflußt wird. In welcher Form die Alkalimetallionen im Endprodukt vorliegen, hängt von deren Einsatzmenge, von den Reaktionsbedingungen und von der Art der Trocknung ab. Die Alkalimetallionen können im pulverförmigen Endprodukt als Hydroxid, als Salz mit dem Anion A^{n-} , beispielsweise als Carbonat, oder als Alkalimetallaluminat bzw. als ein Alkalimetall-aluminium-hydroxosalz vorliegen. Für die erfindungsgemäße Verwendung ist dies unerheblich. Es ist auch nicht auszuschließen, daß die Alkalimetallionen in die kationische Schichtverbindung eingebaut werden.

Kationische Schichtverbindungen, die nach diesem Verfahren hergestellt werden, weisen eine spezifische Oberfläche nach BET (gemessen mit Stickstoff) von oberhalb etwa $10 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise zwischen 50 und $200 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Im Sinne der Erfindung entspricht der Begriff der spezifischen Oberfläche nach BET der Definition in Römpf's Chemie Lexikon, Band 1, 8. Auflage, 1979, Seite 423. Dabei sind die geringeren BET-Oberflächen, beispielsweise im Bereich zwischen etwa 10 und etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$, dann vorzuziehen, wenn dem Reaktionsansatz keine weiteren organischen Additive zugesetzt wurden. Setzt man jedoch bei der Herstellung der kationischen Schichtverbindungen eines oder mehrere der nachstehend beschriebenen organischen Additive zu, ist es bevorzugt, daß die BET-Oberfläche der erhaltenen Pulver oberhalb von etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$ liegt. Dies hängt mit den Dispergiereigenschaften der erhaltenen Pulver in der PVC-Matrix zusammen: Erhalten diese Pulver kein dispergierend wirkendes organisches Additiv, ist es vorzuziehen, wenn das Pulver aus gut ausgebildeten und wenig aneinander haftenden Einzelkriställchen besteht. In diesem Falle liegt die spezifische Oberfläche deutlich unter $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Wegen ihrer

prinzipiell besseren Aufnahmefähigkeit für den bei der Zersetzung von PVC abgespaltenen Chlorwasserstoff sind jedoch Pulver mit einer spezifischen Oberfläche oberhalb von 50 m^2 bevorzugt. Derartige feinteilige Pulver bestehen jedoch aus stark zur Bildung von Aggregaten neigenden Mikrokristallen, die sich nicht hinreichend homogen in der PVC-Matrix dispergieren. Die Aggregationsneigung kann verringert und damit die Dispersierbarkeit im PVC verbessert werden, wenn man dem Reaktionsansatz spätestens vor der Trocknung zu einem Pulver, vorzugsweise jedoch bereits vor dem Erhitzen auf die Reaktionstemperatur eines oder mehrere der nachstehend beschriebenen Additive zusetzt. Durch die verbesserte Dispersierung in der PVC-Matrix steht eine erhöhte aktive Oberfläche für die Bindung von Chlorwasserstoff zur Verfügung. Arbeitet man ohne Zusatz von organischen Additiven der nachstehend beschriebenen Art, sind bei der Herstellung der kationischen Schichtverbindungen Temperaturen im oberen Drittel des erfindungsgemäßen Temperaturbereiches, beispielsweise zwischen etwa 185 und etwa 240°C vorzuziehen, um Produkte mit einer spezifischen Oberfläche unter etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$ zu erhalten. Führt man die Umsetzung in Gegenwart derartiger organischer Additive durch oder gibt diese vor dem Trocknen der Reaktionsmischung zu, sollte die Temperatur bei der Herstellung unterhalb von etwa 185°C liegen, um Produkte mit einer spezifischen Oberfläche oberhalb von etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$ zu erhalten.

Demnach umfaßt die Erfindung in einer speziellen Ausführungsform Mittel zum Stabilisieren von halogenhaltigen Kunststoffen, die zusätzlich insgesamt etwa 0,5 bis etwa 15 Gew.-%, bezogen auf die kationische Schichtverbindung, eines oder mehrerer Additive ausgewählt aus folgenden Gruppen enthalten:

A) Polyole mit 3 bis 30 C-Atomen und mindestens 2 Hydroxylgruppen,

- B) Ester von teilweise oder vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen,
- C) Voll- und Partialester von Polyolen mit 3 bis 30 C-Atomen und 2 bis 12 Hydroxylgruppen mit Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen,
- D) Alkyl- und Arylphosphite,
- E) Anionen von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen,
- F) in Wasser mit pH-Werten über 8 lösliche Polymere mit einem Molekulargewicht von 500 bis 50000.

Als Additive der Gruppe A) kommen Polyole mit mindestens zwei Hydroxylgruppen und insgesamt 3 bis 30 C-Atomen in Betracht. Beispiele für derartige Polyole sind Diole mit 3 bis 30 C-Atomen, wie Butandiole, Hexandiole, Dodecandiole, und Polyole wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin sowie deren technische Oligomergemische mit durchschnittlichen Kondensationsgraden von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt werden Polyole mit 3 bis 30 C-Atomen, die alle 3 C-Atome mindestens eine Hydroxylgruppe oder einen Ethersauerstoff tragen, vorzugsweise Glycerin und/oder die technischen Oligoglyceringemische mit durchschnittlichen Kondensationsgraden von 2 bis 10. Insbesondere ist hierfür auch das als "THEIC" bekannte Tris-(2-hydroxyethyl)isocyanurat (EP-B-377 428) geeignet.

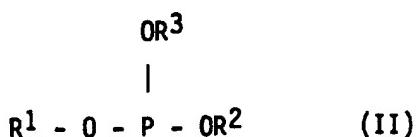
Bei den Additiven der Gruppe B) handelt es sich um Ester von teilweise oder vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen. Geeignete Ester sind Ester von ein-, zwei- und/oder dreiwertigen Alkoholen, die vollständig mit epoxidierten

ungesättigten Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen verestert sind wie Methyl-, 2-Ethylhexyl-, Ethyenglykol-, Butandiol-, Neopentylglykol-, Glycerin- und/oder Trimethylolpropanester von epoxidierter Lauroleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure und/oder Linolensäure. Bevorzugt werden Ester von dreiwertigen Alkoholen und vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, und insbesondere Ester von Glycerin mit vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen. Die Carbonsäurekomponente kann sich beispielsweise von Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Ricinolsäure, Linolensäure, Gadoleinsäure oder Erucasäure ableiten. Die ungesättigten Carbonsäuren werden nach bekannten Verfahren epoxidiert. Wie in der Fettchemie üblich, können die epoxidierten Carbonsäureglyceride auch technische Gemische darstellen, wie man sie durch Epoxidation von natürlichen ungesättigten Fetten und Ölen erhält. Vorzugsweise wird epoxidiertes Rüböl, epoxidiertes ungesättigtes Sojaöl und/oder epoxidiertes Sonnenblumenöl neuer Züchtung eingesetzt.

Bei den Additiven der Gruppe C) handelt es sich um Voll- oder Partialester, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie, beispielsweise durch säurekatalysierte Umsetzung von Polyolen mit Carbonsäuren erhalten werden. Als Polyolkomponente kommen dabei solche in Betracht, die bereits in der Gruppe A) besprochen wurden. Als Säurekomponente werden bevorzugt aliphatische, gesättigte und/oder ungesättigte Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen wie Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Linolensäure, Behensäure oder Erucasäure. Wie in der Fettchemie üblich, kann die Carbonsäurekomponente auch ein technisches Gemisch darstellen, wie es bei der Druckspaltung von natürlichen

Fetten und Ölen anfällt. Bevorzugt werden Partialester von Glycerin und insbesondere von dessen technischen Oligoglyceringemischen mit durchschnittlichen Kondensationsgraden von 2 bis 10 und gesättigten und/oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen.

Als Additive bei Gruppe D) können Alkyl- und Arylphosphite eingesetzt werden, vorzugsweise solche der allgemeinen Formel II



in der R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest stehen. Typische Beispiele für Additive der Gruppe D) sind Tributylphosphit, Triphenylphosphit, Dimethylphenylphosphit und/oder Dimethylstearylphosphit. Bevorzugt wird Diphenyldecylphosphit.

Als Additive der Gruppe E) kommen Anionen von gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen in Betracht, die linear oder verzweigt sein können. Aufgrund der leichteren Verfügbarkeit sind lineare Fettsäuren bevorzugt. Dabei sind reine Fettsäuren wie beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Lauroleinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure geeignet. Ökonomisch attraktiv ist es jedoch auch, Fettsäuregemische einzusetzen, wie sie aus der Spaltung natürlicher Öle und Fette erhältlich sind. Dabei ist es unerheblich, ob die Fettsäuren als solche oder als - vorzugsweise wasserlösliche - Salze, beispielsweise als Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt werden. Da die Reaktionsmischung stark alkalisch ist, wird das

Reaktionsprodukt die Fettsäuren in jedem Falle in Form ihrer Anionen enthalten.

Additive der Gruppe F) sind in Wasser mit pH-Werten oberhalb 8, vorzugsweise mit pH-Werten von 9 bis 12 lösliche Polymere, die ein durchschnittliches (Zahlenmittel) Molekulargewicht von 500 bis 50000 besitzen. Der Begriff "löslich" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die polymeren Additive zu mehr als 0,01 Gew.-% in einer wäßrigen Lösung mit pH 10, eingestellt mit Alkalihydroxiden bei 20 °C, vorzugsweise zu mindestens 0,1 Gew.-% und insbesondere unter den angegebenen Bedingungen vollständig klar gelöst sind. Prinzipiell können als polymere Additive alle Polymere eingesetzt werden, die der Fachmann als Pigmentdispergatoren (vergleiche Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 7, third Edition, 1979, Seiten 840-841 oder Ullmann's "Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol A8, 5th Edition, 1987, Seiten 586-601) kennt, sofern sie die Voraussetzungen der Löslichkeit und des Molekulargewichts erfüllen. Bevorzugt werden als polymere Additive Acrylsäure- und Methacrylsäurehomo- und -copolymere, Ligninsulfonate und Trimerfettsäuren. Insbesondere geeignet sind polymere Additive ausgewählt aus der Gruppe Polymere von Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Copolymeren mit sulfonsäuregruppenhaltigen ungesättigten Monomeren, phosphonsäuregruppenhaltigen ungesättigten Monomeren, ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, Amiden von ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, aminogruppenhaltigen ungesättigten Monomeren und/oder deren Salze, Vinylacetat, Vinylchlorid, Acrylnitril, Vinylidenchlorid, 1,3-Butadien, Styrol, Alkylstyrolen mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest. Beispiele dafür sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure - im folgenden werden Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Derivate vereinfacht als (Meth)acrylsäure bzw. Derivate abgekürzt -und/oder

deren Salze wie Polynatrium(meth)acrylat, Copolymeren von (Meth)-acrylsäure mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Styrolsulfonsäure, α -Methylstyrol, 2-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol, Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, 2-(Meth)acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, (Meth)acrylamid, N-Hydroxydimethyl(meth)acrylamid und/oder deren Salze. Ganz besonders bevorzugt unter den polymeren Additiven sind solche, die einen überwiegend anionischen Charakter aufweisen, das heißt, die mehrheitlich Säuregruppen frei oder in Form ihrer Salze tragen. Insbesondere bevorzugt sind Polymere von (Meth)acrylsäure sowie deren Copolymerisate mit Styrol, Alkylstyrolen mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure und/oder deren Salze, insbesondere deren Natriumsalze und Maleinsäureanhydrid. Zweckmäßigerverweise besitzen die polymeren Additiven ein Molekulargewicht von 1000 bis 10000. Die Herstellung der polymeren Additive kann nach bekannten Verfahren wie Substanz- oder Lösungsmittelpolymerisation erfolgen (vergleiche Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19, 4. Auflage, Seiten 2-11, 1980). Verfahren zur Herstellung von Ligninsulfonsäure bzw. deren Salze werden ebenfalls in Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 16, 4. Auflage, Seiten 254-257, 1978, beschrieben. Trimerfettsäuren sind handelsübliche Produkte, die als Rückstand bei der Dimerfettsäuredestillation anfallen, wie Pripol^R 1040 der Fa. Unichema oder Emery^R 1000 der Fa. Emery.

Die Verwendung derartiger Additive im Zusammenhang mit kationischen Schichtverbindungen ist bekannt aus den Schriften WO 92/06135, WO 92/20732 und WO 92/20619.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von kationischen Schichtverbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der M(II) für mindestens ein zweiwertiges Metallion und Aⁿ⁻ für ein Säureanion der Ladung n- (n = 1, 2 oder 3), stehen und die Bedingungen $1 < x < 5$, $y > z$, $(y + nz) = 2x + 3$ und $0 < m < 10$ gelten,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein wäßriges Gemenge aus mindestens einer Quelle zweiwertiger Metallionen M(II), einer Quelle der Anionen Aⁿ⁻ und kristallinem Aluminiumhydroxid mit 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Aluminiumhydroxid, Alkalimetallhydroxid versetzt, für eine Zeit zwischen 10 und 240 Minuten auf eine Temperatur zwischen 100 und 240 °C erhitzt und ohne vorherige Abtrennung des Feststoffs von der Wasserphase zu einem Pulver trocknet.

Einzelheiten zu den Verfahrensbedingungen und eingesetzten Verbindungen sind dem vorangehenden Beschreibungstext zu entnehmen.

Das Herstellverfahren kann chargeweise durchgeführt werden. Besonders attraktiv ist es jedoch, die Herstellung kontinuierlich, beispielsweise in einem Rohrreaktor, durchzuführen. Die Durchflußgeschwindigkeiten sind dabei so zu wählen, daß die erfindungsgemäßen Reaktionszeiten eingehalten werden. Die wäßrige Produktaufschämmung kann nach Verlassen des Druckreaktors direkt oder nach Zwischenlagerung getrocknet werden, vorzugsweise durch eine Sprühtrocknung. Als Trocknungsgas kann hierbei direkt oder indirekt erhitzte Luft, ein erhitztes Inertgas wie beispielsweise Stickstoff oder auch überhitzter Wasserdampf verwendet werden.

Zweckmäßigerweise wird die Trocknung bei Temperaturen durchgeführt, die den Siedepunkt der Additive A) bis F) nicht um mehr als 10 °C überschreitet, insbesondere gar nicht überschreitet. In

einigen Fällen führt eine zusätzliche Entwässerung mittels Nachtrocknung, die vorteilhafter Weise bei Temperaturen zwischen 110 °C bis 280 °C, beispielsweise in einem Trockenschrank durchgeführt wird, zu verbesserten erfindungsgemäßen kationischen Schichtverbindungen.

Gewünschtenfalls können die nach der Herstellung erhaltenen kationischen Schichtverbindungen anschließend mit mindestens einem flüssigen oder niedrig schmelzenden, dispergierend wirkenden weiteren Additiv ausgewählt aus den Gruppen A) bis F) durch intensives Vermischen bei Raumtemperatur (15 bis 25 °C) oder einer Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperaturen der kationischen Schichtverbindungen und/oder der Additive, vorzugsweise unterhalb 300 °C modifiziert werden. Unter dem Begriff der niedrig schmelzenden Additiven werden solche Additive verstanden, die unter den obengenannten Zersetzungstemperaturen bei Normaldruck in den flüssigen Zustand überführt werden können. Anstelle des intensiven Vermischens können gewünschtenfalls die nach der Herstellung erhaltenen kationischen Schichtverbindungen anschließend mit einem oder mehreren Additiven ausgewählt aus den Gruppen A) bis F) in Anwesenheit von polaren organischen Lösungsmitteln oder von Wasser vermahlen, vorzugsweise mit Mahlkörpermühlen und insbesondere mit einer Kugelmühle, getrocknet und gegebenenfalls nachgetrocknet werden. Unter dem Begriff der polaren organischen Lösungsmittel werden bei Raumtemperatur (15 bis 25 °C) flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen verstanden, die mindestens einen elektronegativeren Substituenten als Kohlenstoff tragen. Dazu zählen Chlorkohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ester, Ether und/oder Glykolether. Geeignete polare organische Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, n-Butanol, Aceton, Methylethyleketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanol, Isophoron, Ethylacetat, Milchsäureethylester, 2-Methoxyethylacetat, Tetrahydrofuran,

Ethylglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether. Für diese nachträgliche, d. h. nach Trocknung der erfindungsgemäß hergestellten kationischen Schichtverbindungen zu einem Pulver, erfolgende Modifizierung mit den organischen Additiven kommen Additivmengen zwischen etwa 5 und etwa 100 Gew.-%, bezogen auf die kationische Schichtverbindung, in Betracht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von kationischen Schichtverbindungen der beschriebenen Art als Co-Stabilisatoren für mit Calcium- und/oder Zinksalzen von Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen stabilisierte halogenhaltige Kunststoffe. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen kationischen Schichtverbindungen als Co-Stabilisatoren in halogenhaltigen Kunststoffen und insbesondere in PVC eingesetzt. Dazu werden die kationischen Schichtverbindungen - ohne Berücksichtigung des Anteils der gegebenenfalls vorhandenen organischen Additive - in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-Teilen - bezogen auf 100 Gew.-Teile Kunsthärze - zugesetzt. In der Regel werden sie mit den in Granulatform vorliegenden Kunststoffen mechanisch vermischt, bevor die Verformung, beispielsweise im Kalandier- und Extrusionsverfahren durchgeführt wird. Meistens gleichzeitig mit den kationischen Schichtverbindungen werden die handelsüblichen Zink- und/oder Calciumsalze von Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen als übliche Stabilisatoren eingemischt. Selbstverständlich können auch weitere konventionelle Additive, wie die in der europäischen Anmeldung EP-A-189 899 beschriebenen Hitze-stabilisatoren eingesetzt werden. Die Mengen der Stabilisatoren und Co-Stabilisatoren untereinander können beliebig variieren, mit der Maßgabe, daß der Gesamtstabilisatorzusatz innerhalb der Mengengrenze von 0,5 bis 5 Gew.-Teile - bezogen auf 100 Gew.-Teile Kunsthärze - liegt. Die Mindestmenge an kationischer Schichtverbindung beträgt demgemäß mindestens 0,01 Gew.-%.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen kationischen Schichtverbindungen wird die Wirkung von Zink- und/oder Calciumseifen bei der Stabilisierung der halogenhaltigen Kunststoffe verbessert. Zudem sind die erfindungsgemäßen kationischen Schichtverbindungen als Co-Stabilisatoren hervorragend in den halogenhaltigen Kunststoffen einarbeitbar, ohne die Rheologie der Kunststoffe nachträglich zu beeinträchtigen.

Beispiele

A) Herstellung der kationischen Schichtverbindungen

Beispiel 1

Zu einer Suspension bestehend aus 81 g Magnesiumoxid und 188 g Magnesiumhydroxidcarbonat der angenäherten Zusammensetzung $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 1,6 l Wasser werden 70 g Aluminiumhydroxid aus dem Bayer-Prozeß (58,3 % Al_2O_3) gegeben und mit 6,4 g 50%-iger Natronlauge (10 Mol% bezogen auf Aluminiumhydroxid) versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine Verdickung der Reaktionsmischung auf. Der Reaktionsansatz wird in einen Autoklaven gefüllt und auf 140°C aufgeheizt. Dabei baut sich ein Innendruck von 5 bar auf. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wird entspannt und abgekühlt. Das entstandene Produkt wird bis zur Massenkonstanz im Trockenschrank getrocknet. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm sowie analytische Untersuchungen bestätigen die Identität des entstandenen Hydrotalcits der ungefähren Zusammensetzung $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die BET-Oberfläche betrug 90 m^2/g .

Beispiel 2

Zu einer Suspension bestehend aus 39 g Magnesiumhydroxid und 61 g Magnesiumhydroxidcarbonat in 500 ml Wasser werden 35 g Aluminiumhydroxid (58,3 % Al_2O_3) gegeben und mit 1,6 g 50%-iger Natronlauge (5 Mol% bezogen auf Aluminiumhydroxid) versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine Verdickung der Reaktionsmischung auf. Der Reaktionsansatz wird in einen Autoklaven gefüllt und auf 200°C aufgeheizt. Dabei baut sich ein Innendruck von 20 bar auf. Nach

einer Reaktionszeit von einer halben Stunde wird entspannt und abgekühlt. Das entstandene Produkt wird durch Sprühtrocknung isoliert. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm sowie analytische Untersuchungen bestätigen die Identität des entstandenen Hydrotalcits der ungefähren Zusammensetzung $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$. BET-Oberfläche: 28 m²/g.

Beispiel 3

Zu einer Suspension bestehend aus 8 g Magnesiumoxid und 57 g Magnesiumhydroxidcarbonat in 350 ml Wasser werden 21 g Aluminiumhydroxid (58,3 % Al₂O₃) gegeben und mit 1,0 g 50%-iger Natronlauge (5 Mol% bezogen auf Aluminiumhydroxid) versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine Verdickung der Reaktionsmischung auf. Der Reaktionsansatz wird in einen Autoklaven gefüllt und auf 180°C aufgeheizt. Dabei baut sich ein Innendruck von 12 bar auf. Nach einer Reaktionszeit von einer halben Stunde wird entspannt und abgekühlt. Das entstandene Produkt wird durch Sprühtrocknung isoliert. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm bestätigt die Identität des entstandenen Hydrotalcits der ungefähren Zusammensetzung $[Mg_4Al_2(OH)_{10}](CO_3)_2 \cdot 4H_2O$. BET-Oberfläche: 75 m²/g.

Beispiel 4

Zu einer Suspension bestehend aus 24 g Magnesiumoxid und 35 g Aluminiumhydroxid in 550 ml Wasser werden 50 g Natriumperchlorat gegeben und mit 1,6 g 50%-iger Natronlauge versetzt. Kurze Zeit nach der Homogenisierung tritt eine Verdickung der Reaktionsmischung auf. Der Reaktionsansatz wird in einen Autoklaven gefüllt und auf 180°C aufgeheizt. Dabei baut sich ein Innendruck von 12

bar auf. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wird entspannt und abgekühlt. Das entstandene Produkt wird sprühgetrocknet. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm bestätigt die Identität des entstandenen Hydrotalcits in der ungefähren Zusammensetzung $[Mg_4Al_2(OH)_{12}](ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$. BET-Oberfläche: 35 m²/g.

Beispiel 5

Zu einer Suspension bestehend aus 48 g Magnesiumoxid und 35 g Aluminiumhydroxid in 550 ml Wasser werden 21 g Natriumcarbonat gegeben und mit 1,6 g 50%-iger Natronlauge versetzt. Kurze Zeit nach der Homogenisierung tritt eine Verdickung der Reaktionsmischung auf. Der Reaktionsansatz wird in einen Autoklaven gefüllt und auf 180°C aufgeheizt. Dabei baut sich ein Innendruck von 12 bar auf. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wird entspannt und abgekühlt. Das entstandene Produkt wird sprühgetrocknet. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm sowie analytische Untersuchungen bestätigen die Identität des entstandenen Hydrotalcits in der ungefähren Zusammensetzung $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$. BET-Oberfläche: 55 m²/g.

Beispiel 6

Die Suspension entsprechend Beispiel 1 wird in einem Vorlagebehälter mit 12 g Glycerin versetzt und über eine Pumpe mit einem Vordruck >6 bar in einen vorbereiteten und 140°C aufgeheizten Rohrreaktor dosiert. Die Durchflußgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß die mittlere Verweilzeit 40 Minuten betrug. Das Produkt wurde direkt sprühgetrocknet. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm sowie analytische Untersuchungen bestätigen die Identität

des entstandenen Hydrotalcit der ungefähren Zusammensetzung $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$. BET-Oberfläche: 85 m²/g.

Beispiel 7

Zu einer Suspension bestehend aus 81 g Magnesiumoxid und 188 g Magnesiumhydroxidcarbonat der angenäherten Zusammensetzung $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ in 1,6 l Wasser werden 70 g Aluminiumhydroxid aus dem Bayer-Prozeß (58,3 % Al₂O₃) gegeben und mit 12,8 g 50-%iger Natronlauge (20 Mol% bezogen auf Aluminiumhydroxid) versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine Verdickung der Reaktionsmischung auf. Der Reaktionsansatz wird in einen Autoklaven gefüllt und auf 140°C aufgeheizt. Dabei baut sich ein Innendruck von 5 bar auf. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wird entspannt und abgekühlt. Das entstandene Produkt wird sprühgetrocknet. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm sowie analytische Untersuchungen bestätigen die Identität des entstandenen Hydrotalcits der ungefähren Zusammensetzung $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$. BET-Oberfläche: 85 m²/g.

Beispiel 8

Die Suspension entsprechend Beispiel 1 wird in einem Vorlagebehälter mit 20 g epoxidiertem Sojaöl (Verseifungszahl 125, Epoxid-Sauerstoffgehalt 5,8 Gew.-%) versetzt und über eine Pumpe mit einem Vordruck >6 bar in einen vorbereiteten und 140°C aufgeheizten Rohrreaktor dosiert. Die Durchflußgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß die mittlere Verweilzeit 40 Minuten betrug. Das Produkt wurde direkt sprühgetrocknet. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm sowie analytische Untersuchungen bestätigen die

Identität des entstandenen Hydrotalcit der ungefähren Zusammensetzung $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$. BET-Oberfläche: 78 m²/g.

Beispiel 9

Die Suspension entsprechend Beispiel 1 wird in einem Vorlagebehälter mit 15 g Pentaglycerin mit mittlerem Kondensationsgrad 5, einem mittleren Molekulargewicht von 380 und einer Hydroxylzahl von etwa 1012 versetzt und über eine Pumpe mit einem Vordruck >6 bar in einen vorbereiteten und 140°C aufgeheizten Rohrreaktor dosiert. Die Durchflußgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß die mittlere Verweilzeit 40 Minuten betrug. Das Produkt wurde direkt sprühgetrocknet. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm sowie analytische Untersuchungen bestätigen die Identität des entstandenen Hydrotalcit der ungefähren Zusammensetzung $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$. BET-Oberfläche: 90 m²/g.

Beispiel 10

Die Suspension entsprechend Beispiel 1 wird in einem Vorlagebehälter mit 25 g Diglycerin-C₁₂/18-Kokosfettsäuremonoester versetzt und über eine Pumpe mit einem Vordruck >6 bar in einen vorbereiteten und 140°C aufgeheizten Rohrreaktor dosiert. Die Durchflußgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß die mittlere Verweilzeit 40 Minuten betrug. Das Produkt wurde direkt sprühgetrocknet. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm sowie analytische Untersuchungen bestätigen die Identität des entstandenen Hydrotalcit der ungefähren Zusammensetzung $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$. BET-Oberfläche: 80 m²/g.

Beispiel 11

Die Suspension entsprechend Beispiel 1 wird in einem Vorlagebehälter mit 5 g Natriumstearat versetzt und über eine Pumpe mit einem Vordruck >6 bar in einen vorbereiteten und 140°C aufgeheizten Rohrreaktor dosiert. Die Durchflußgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß die mittlere Verweilzeit 40 Minuten betrug. Das Produkt wurde direkt sprühgetrocknet. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm sowie analytische Untersuchungen bestätigen die Identität des entstandenen Hydrotalcit der ungefähren Zusammensetzung $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$. BET-Oberfläche: 75 m²/g.

Beispiel 12

Die Suspension entsprechend Beispiel 1 wird in einem Vorlagebehälter mit 20 g eines Copolymerisats aus 46 Gew.-% Styrol, 23 Gew.-% α-Methylstyrol und 31 Gew.-% Acrylsäure mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 6 000 versetzt und über eine Pumpe mit einem Vordruck >6 bar in einen vorbereiteten und 140°C aufgeheizten Rohrreaktor dosiert. Die Durchflußgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß die mittlere Verweilzeit 40 Minuten betrug. Das Produkt wurde direkt sprühgetrocknet. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm sowie analytische Untersuchungen bestätigen die Identität des entstandenen Hydrotalcit der ungefähren Zusammensetzung $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$. BET-Oberfläche: 85 m²/g.

Beispiel 13

Die Suspension entsprechend Beispiel 1 wird in einem Vorlagebehälter mit 15 g eines Copolymers aus 95 Gew.-% Methylacrylat und 5

Gew.-% Dimethylaminopropylmethacrylamid mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 5 000 versetzt und über eine Pumpe mit einem Vordruck >6 bar in einen vorbereiteten und 140°C aufgeheizten Rohrreaktor dosiert. Die Durchflußgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß die mittlere Verweilzeit 40 Minuten betrug. Das Produkt wurde direkt sprühgetrocknet. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm sowie analytische Untersuchungen bestätigen die Identität des entstandenen Hydrotalcit der ungefähren Zusammensetzung $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$. BET-Oberfläche: 85 m²/g.

Vergleichsbeispiel 1

Zu einer Suspension bestehend aus 27 g Magnesiumoxid und 61 g Magnesiumhydroxidcarbonat in 500 ml Wasser werden 35 g Aluminiumhydroxid (58,3 % Al₂O₃) gegeben. Ein Zusatz von Natronlauge erfolgte in diesem Fall nicht. Es tritt keine Dickstufe auf. Der Reaktionsansatz wird in einen Autoklaven gefüllt und auf 180°C aufgeheizt. Dabei baut sich ein Innendruck von 12 bar auf. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wird entspannt und abgekühlt. Die Reaktionsmischung wird sprühgetrocknet. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm zeigt die nur geringfügige Bildung des Hydrotalcits neben nicht umgesetzten Ausgangsprodukten wie Hydrargillit, Magnesiumhydroxidcarbonat und Magnesiumhydroxid an.

Vergleichsbeispiel 2 (Alkalquelle: Na-Stearat)

Zu einer Suspension bestehend aus 27 g Magnesiumoxid und 61 g Magnesiumhydroxidcarbonat in 500 ml Wasser werden 35 g Aluminiumhydroxid (58,3 % Al₂O₃) gegeben. Als Alkalquelle und als Oberflächenmodifizierungsmittel wurde 12,3 g Natriumstearat (10

mol% bezogen auf Al) zugegeben. Es tritt keine Dickstufe auf. Der Reaktionsansatz wird in einen Autoklaven gefüllt und auf 180°C aufgeheizt. Dabei baut sich ein Innendruck von 12 bar auf. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wird entspannt und abgekühlt. Die Reaktionsmischung wird sprühgetrocknet. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm zeigt die nur geringfügige Bildung des Hydrotalcits neben nicht umgesetzten Ausgangsprodukten wie Hydrargillit, Magnesiumhydroxidcarbonat und Magnesiumhydroxid an.

Beispiel 14

Zu einer Suspension bestehend aus 11,9 g Zn(NO₃)₂ · 6 H₂O, 3,2 g MgO und 3,1 g Aluminiumhydroxid in 550 ml Wasser werden 4,2 g Natriumcarbonat gegeben und mit 0,3 g 50%-iger Natronlauge versetzt. Kurze Zeit nach der Homogenisierung tritt eine Verdickung der Reaktionsmischung auf. Der Reaktionsansatz wird in einen Autoklaven gefüllt und auf 180°C aufgeheizt. Dabei baut sich ein Innendruck von 12 bar auf. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wird entspannt und abgekühlt. Das entstandene Produkt wird sprühgetrocknet. Ein angefertigtes Röntgenbeugungsdiagramm sowie analytische Untersuchungen bestätigen die Identität des entstandenen Hydrotalcits in der ungefähren Zusammensetzung [Mg₄Zn₂Al₂(OH)₁₆]CO₃·4H₂O. BET-Oberfläche: 55 m²/g.

In den Beispielen wurde für die Sprühtrocknung ein Labor-Sprühtrockner der Firma Büchi verwendet. Die Trocknung erfolgte im Gleichstrom mit elektrisch erhitzter Luft. Die Lufteintrittstemperaturen lagen im Bereich von 160 bis 200 °C, die Luftaustrittstemperaturen im Bereich von 75 bis 100 °C.

B) Anwendungstechnische Beispiele

Untersucht wurde die "statische Stabilität" von Walzfellen, die versetzt waren mit Stabilisatorgemischen aus (Gew.-Teile sind Gewichtsteile):

0,5 Gew.-Teile Zinkstearat

0,5 Gew.-Teile Calciumstearat

0,2 Gew.-Teile Stearoylbenzoylmethan (Rhodiastab^R 50)

1,0 Gew.-Teile der erfindungsgemäßen Substanzen

bezogen auf 100 Gew.-Teile Suspensions-Polyvinylchlorid mit einem K-Wert von 65.

Zu diesem Zweck wurden Stabilisatorgemische enthaltende Polyvinylchlorid-Formmassen auf einem Laborwalzwerk der Abmessung 450 x 220 mm (Fa. Berstorff) bei einer Walzentemperatur von 170 °C und einer Walzendrehzahl von 12,5 Upm im Gleichlauf zu Prüffellen verarbeitet. Die ca. 0,5 mm dicken Felle wurden zu quadratischen Probestücken mit 10 mm Kantenlänge zerschnitten, die anschließend in einem Trockenschrank mit sechs rotierenden Horden (Heraeus FT 420 R) einer Temperatur von 180 °C ausgesetzt wurden. Im Abstand von 15 min wurden die Proben entnommen und deren Farbveränderung begutachtet.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle: Ergebnisse der Stabilitätsprüfung

Prüfsubstanz	erste Verfärbung nach Minuten:	Stabilitätsende (Schwarzfärbung) nach Minuten:
ohne kationische Schichtverbindung	15	45
Beispiel 1	15	90
Beispiel 2	30	120
Beispiel 3	30	105
Beispiel 4	15	90
Beispiel 5	30	105
Beispiel 6	30	90
Beispiel 7	15	60
Beispiel 8	30	105
Beispiel 9	30	120
Beispiel 10	30	135
Beispiel 11	30	105
Beispiel 11*)	30	120
Beispiel 12	30	120
Beispiel 12*)	30	135
Beispiel 13	30	120
Beispiel 14	30	120

*) Nach Sprühtrocknung im Umlufttrockenschrank bei 200 °C bis zur Gewichtskonstanz nachgetrocknet.

Patentansprüche

1. Mittel zum Stabilisieren von halogenhaltigen Kunststoffen gegen thermischen oder photochemischen Abbau, enthaltend kationische Schichtverbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der $M^{(II)}$ für mindestens ein zweiwertiges Metallion und A^{n-} für ein Säureanion der Ladung $n-$ ($n = 1, 2$ oder 3), stehen und die Bedingungen $1 < x < 5$, $y > z$, $(y + nz) = 2x + 3$ und $0 < m < 10$ gelten,

dadurch gekennzeichnet, daß es erhältlich ist, indem man ein wäßriges Gemenge aus mindestens einer Quelle zweiwertiger Metallionen $M^{(II)}$, einer Quelle der Anionen A^{n-} und kristallinem Aluminiumhydroxid mit 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Aluminiumhydroxid, Alkalimetallhydroxid versetzt, für eine Zeit zwischen 10 und 240 Minuten auf eine Temperatur zwischen 100 und 240 °C erhitzt und ohne vorherige Abtrennung des Feststoffs von der Wasserphase zu einem Pulver trocknet.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das wäßrige Gemenge mit insgesamt 2 bis 10 Mol-% Alkalimetallhydroxid, bezogen auf Aluminiumhydroxid, versetzt.
3. Mittel nach einem oder beiden der Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkalimetallhydroxid Natriumhydroxid einsetzt.
4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Pulver mit einer spezifischen

Oberfläche nach BET, gemessen mit Stickstoff, von 50 bis 200 m²/g vorliegen.

5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die kationische Schichtverbindung, eines oder mehrerer Additive ausgewählt aus folgenden Gruppen enthalten:

- A) Polyole mit 3 bis 30 C-Atomen und mindestens 2 Hydroxylgruppen,
- B) Ester von teilweise oder vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen,
- C) Voll- und Partialester von Polyolen mit 3 bis 30 C-Atomen und 2 bis 12 Hydroxylgruppen mit Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen,
- D) Alkyl- und Arylphosphite,
- E) Anionen von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen,
- F) in Wasser mit pH-Werten über 8 lösliche Polymere mit einem Molekulargewicht von 500 bis 50000.

6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) M(II) für Magnesium, Calcium oder Zink steht.

7. Verfahren zur Herstellung kationischer Schichtverbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der $M(II)$ für mindestens ein zweiwertiges Metallion und A^{n-} für ein Säureanion der Ladung $n-$ ($n = 1, 2$ oder 3), stehen und die Bedingungen $1 < x < 5$, $y > z$, $(y + nz) = 2x + 3$ und $0 < m < 10$ gelten,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein wäßriges Gemenge aus mindestens einer Quelle zweiwertiger Metallionen $M(II)$, einer Quelle der Anionen A^{n-} und kristallinem Aluminiumhydroxid mit 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Aluminiumhydroxid, Alkalimetallhydroxid versetzt, für eine Zeit zwischen 10 und 240 Minuten auf eine Temperatur zwischen 100 und 240 °C erhitzt und ohne vorherige Abtrennung des Feststoffs von der Wasserphase zu einem Pulver trocknet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das wäßrige Gemenge mit insgesamt 2 bis 10 Mol-% Alkalimetallhydroxid, bezogen auf Aluminiumhydroxid, versetzt.
9. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkalimetallhydroxid Natriumhydroxid einsetzt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) $M(II)$ für Magnesium, Calcium oder Zink steht.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man dem wäßrigen Gemenge vor oder nach dem Erhitzen auf 100 bis 240 °C, jedoch vor der Trocknung, insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die rechnerische Menge

an sich bildender kationischer Schichtverbindung, eines oder mehrerer Additive ausgewählt aus folgenden Gruppen zusetzt:

A) Polyole mit 3 bis 30 C-Atomen und mindestens 2 Hydroxylgruppen,

B) Ester von teilweise oder vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen,

C) Voll- und Partialester von Polyolen mit 3 bis 30 C-Atomen und 2 bis 12 Hydroxylgruppen mit Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen,

D) Alkyl- und Arylphosphite,

E) Gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen oder deren Salze,

F) in Wasser mit pH-Werten über 8 lösliche Polymere mit einem Molekulargewicht von 500 bis 50000.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man dem wäßrigen Gemenge vor dem Erhitzen auf 100 bis 240 °C eines oder mehrere Alkalimetallsalze der Kohlensäure und/oder von Oxsäuren von Halogenen in Mengen zwischen 1 und 100 Mol-% bezüglich des Aluminiumgehalts zusetzt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man es kontinuierlich durchführt.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Trocknung als Sprühtrocknung ausführt.
15. Verwendung des Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 oder des nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 14 hergestellten Produkts als stabilisierender Zusatz zu halogenhaltigen Kunststoffen gegen thermischen oder photochemischen Abbau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern:	Application No
PCT/EP 96/01136	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08K3/00 C08L57/08 C01F7/00 // (C08K3/00, 3:16, 3:26),
 (C08L57/08, 27:06)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 117 289 (GIULINI CHEMIE) 5 September 1984 cited in the application see page 1, paragraph 1 see page 2, paragraph 2 see page 3, paragraph 2 - paragraph 3 see claims 1,2 ---	1,7
A	WO,A,92 20732 (HENKEL KGAA) 26 November 1992 cited in the application see page 6, paragraph 1 see page 7, paragraph 2 see page 7, paragraph 3 see page 9, paragraph 2 - page 11, paragraph 1 see page 13, paragraph 2; claims 1-3,9,11; example 1 ---	1,4,5,7, 11
		-/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search

13 June 1996

Date of mailing of the international search report

20.06.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern'l Application No
PCT/EP 96/01136

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,93 22237 (HUBER CORP.) 11 November 1993 see page 8, line 18 - line 25 see page 13, line 31 - page 14, line 9 see claims 1,6,7,11; examples -----	1,7-9,15
A	WO,A,91 19679 (HENKEL KGAA) 26 December 1991 see page 8, paragraph 3 see page 9, paragraph 2 see claims 1-5,9 -----	1,7,11

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No.

PCT/EP 96/01136

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-117289	05-09-84	DE-A-	3306822	30-08-84
		CA-A-	1217621	07-02-87
		DE-A-	3377209	04-08-88
		JP-B-	1059977	20-12-89
		JP-C-	1573376	20-08-90
		JP-A-	59182227	17-10-84
		US-A-	4539195	03-09-85
-----	-----	-----	-----	-----
WO-A-9220732	26-11-92	DE-A-	4117035	26-11-92
		EP-A-	0586436	16-03-94
		JP-T-	6507658	01-09-94
		US-A-	5416141	16-05-95
-----	-----	-----	-----	-----
WO-A-9322237	11-11-93	AU-B-	5155893	29-11-93
-----	-----	-----	-----	-----
WO-A-9119679	26-12-91	DE-A-	4018628	12-12-91
		EP-A-	0533728	31-03-93
-----	-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 96/01136

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K3/00 C08L57/08 C01F7/00 // (C08K3/00, 3:16, 3:26),
(C08L57/08, 27:06)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C08K C01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 117 289 (GIULINI CHEMIE) 5.September 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Absatz 1 siehe Seite 2, Absatz 2 siehe Seite 3, Absatz 2 - Absatz 3 siehe Ansprüche 1,2 ---	1,7
A	WO,A,92 20732 (HENKEL KGAA) 26.November 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 6, Absatz 1 siehe Seite 7, Absatz 2 siehe Seite 7, Absatz 3 siehe Seite 9, Absatz 2 - Seite 11, Absatz 1 siehe Seite 13, Absatz 2; Ansprüche 1-3,9,11; Beispiel 1 ---	1,4,5,7, 11
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13.Juni 1996

20.06.96

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaunus 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Ies Aktenzeichen

PCT/EP 96/01136

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,93 22237 (HUBER CORP.) 11.November 1993 siehe Seite 8, Zeile 18 - Zeile 25 siehe Seite 13, Zeile 31 - Seite 14, Zeile 9 siehe Ansprüche 1,6,7,11; Beispiele --- WO,A,91 19679 (HENKEL KGAA) 26.Dezember 1991 siehe Seite 8, Absatz 3 siehe Seite 9, Absatz 2 siehe Ansprüche 1-5,9 -----	1,7-9,15 1,7,11
2		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: des Aktenzeichen

PCT/EP 96/01136

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-117289	05-09-84	DE-A-	3306822	30-08-84
		CA-A-	1217621	07-02-87
		DE-A-	3377209	04-08-88
		JP-B-	1059977	20-12-89
		JP-C-	1573376	20-08-90
		JP-A-	59182227	17-10-84
		US-A-	4539195	03-09-85

WO-A-9220732	26-11-92	DE-A-	4117035	26-11-92
		EP-A-	0586436	16-03-94
		JP-T-	6507658	01-09-94
		US-A-	5416141	16-05-95

WO-A-9322237	11-11-93	AU-B-	5155893	29-11-93

WO-A-9119679	26-12-91	DE-A-	4018628	12-12-91
		EP-A-	0533728	31-03-93
